

#3

(Translation)

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Publication of Unexamined Patent Application (A)

(11) Publication No. JP-A-62-273792

(43) Publication date: November 27, 1987

(51) Int. Cl.⁴: H 05 K 1/03

B 32 B 15/08

27/02

C 08 J 5/24

B 29 B 15/08

H 05 K 3/28

(54) Title of the Invention: Printed Circuit Board

(21) Tokugan Sho-61-116076

(22) Application date: May 22, 1986

(72) Inventor: Kunio NISHIMURA

Kaoru HIRAKAWA

(71) Applicant: Teijin Limited.

(74) Attorney: Sumihiro MAEDA

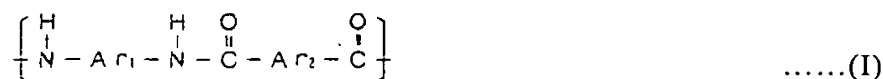
[SPECIFICATION]

From page 545, fourth column, 11th line to page 546, first column, 14th line.

[Constitution of the Invention]

A printed circuit board of the present invention comprises a substrate or a cover lay made of paper or a sheet of resin, and the paper or the resin sheet comprises short fibers of aromatic polyetheramide and meta-based aromatic polyamide pulp, and the temperature linear expansion coefficient (α_T) is $-20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \leq \alpha_T \leq 20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

The short fibers of aromatic polyetheramide are fibers of high-modulus aromatic polyetheramide copolymer prepared by sufficiently drawing aromatic polyetheramide copolymers comprising the following repeating unit (I) for the purpose of highly molecular orientation, and/or short fibers obtained by fibrillating the fibers.



wherein 15-35mol% of the total Ar₁ and Ar₂ in the above formula are

$\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—}$ and/or $\text{—}\text{C}_6\text{H}_3\text{—O—C}_6\text{H}_3\text{—}$, and the remainder are aromatic residual groups of linear or parallel axial bonding such as $\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—}$, $\text{—}\text{C}_6\text{H}_3\text{—}$ and $\text{—}\text{C}_6\text{H}_2\text{—}$ in which parts of hydrogen atoms that are directly bonded to the aromatic ring may be substituted with halogen atoms, methyl groups, methoxy groups or the like.

From page 549, second column, 17th line to third column, 12th line.

[Effect of the Invention]

A printed circuit board of the present invention comprises paper having low equilibrium moisture regain, and thus, the annealing contraction coefficient, annealing residual shrinkage and the temperature linear expansion coefficient are extremely low. Therefore, heat resistance in soldering a copper-clad substrate impregnated with resin is excellent. Moreover, the temperature linear expansion coefficient of the resin-impregnated paper can be made substantially same of a semiconductor component for mounting, so no cracks will occur at the soldered joint after heat cycles caused by surface-mounting of the semiconductor component when the substrate is used for a printed circuit board. The superior heat resistant dimensional stability prevents the high-density circuit from changing in the dimension caused by the expansion and contraction, and no circuit defectives will arise. Furthermore, the low moisture linear expansion coefficient decreases curing at high humidities, and the improved moisture resistant dimensional stability prevents dimensional changes of the high-density circuit even under a highly humid atmosphere, and no circuit defectives will arise.

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-273792

⑨ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和62年(1987)11月27日
H 05 K 1/03 B 32 B 15/08 27/02 C 08 J 5/24 // B 29 B 15/08 H 05 K 3/28	1 0 5	G-6736-5F 2121-4F 7731-4F 7206-4F 7206-4F F-6736-5F	審査請求 未請求 発明の数 1 (全 11 頁)

⑭ 発明の名称 プリント配線板

⑮ 特 願 昭61-116076

⑯ 出 願 昭61(1986)5月22日

⑰ 発 明 者 西 村 邦 夫 茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社繊維加工研究所内

⑱ 発 明 者 平 川 董 茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社繊維加工研究所内

⑲ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪市東区南本町1丁目11番地

⑳ 代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

印 刷 部 門

1. 発明の名称

プ リ ン ト 配 線 板

2. 特許請求の範囲

全芳香族ポリエーテルアミド短繊維とメタ系全芳香族ポリアミドバルブとを含み温度線膨脹係数(α_T)が $-20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C} \leq \alpha_T \leq 20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ である紙状物及び樹脂から成るシートを基材またはカバーレイに使用したことを特徴とするプリント配線板。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、耐熱寸法安定性、ハンダ耐熱性、耐湿寸法安定性に優れかつ軽量で厚みが薄く安価なプリント配線板(フレキシブルプリント配線板を含む)に関する。

<従来技術>

近年カメラ、電卓、時計、コンピュータなどの電気電子製品の小型化、軽量化、高性能化の傾向

が著しい。これら電気電子製品の小型化、軽量化および高性能化は主に半導体素子の進歩に負うておりトランジスタ、IC、LSI更に超LSIへと益々高集積化されてきている。

これら半導体の高集積化に伴いプリント配線板は導体幅と導体間隙の狭小化、あるいは多層化、表面実装化、フレキシブル化することにより高密度化が急速に進んでいる。更に片面板から両面板へ、更にスルーホール両面板から多層板へ、又フレキシブルプリント配線板へと発展している。これら配線板の絶縁基材としては、紙/フェノール樹脂系のPP材、紙/エポキシ樹脂系のPE材、ガラス布/エポキシ樹脂系のGE材などの絶縁材料が開発されている。これらの材料のうちPP材、PE材は価格が安く加工性が優れていて大量生産に向いていることからカラーテレビ、ラジオといった家庭用電子機器のプリント配線板に使用されている。しかしPE材は耐熱性、耐熱寸法安定性、耐湿寸法安定性が不十分である。またGE材は機械的強さ、電気的特性、耐熱性、耐水性、耐湿性

に優れているため高度の信頼性が要求されるIC、LSIなどの基板としてコンピュータ、電子交換機、各種の計測機等の電子機器用のプリント配線板に使われている。

しかし、LSIの目覚ましい進歩に対しGE材では充分に対応しきれないのが現状であり、GE材には下記の問題点がある。(1) 高温時の機械特性が劣る(2) 高温時の長時間使用による機械特性、電気特性の劣化が大きい(3) 高温時の寸法変化が大きい。従ってGE材では原面寸法の再現性が乏しく高精度回路の製造がむずかしく高密度回路用プリント配線板に対しては限界がある。更に温度線膨脹係数が大きいことから半導体部品を実装することが困難である。またガラス布自体の生産性が悪い。特に薄物、低目付のガラス布を作ろうとすると製織性が低下し一層生産性が低下するので低目付品とするには限界がある。また織物はたて方向、よこ方向の強度、寸法安定性が良好であるが斜め方向は劣るという織組織上の基布自体の欠点がある。

- 3 -

ミドフィルムは可撓性およびハンダ耐熱性はかなり優れているが吸湿性が大きく耐熱寸法安定性や耐湿寸法安定性が悪くまた極めて高価である。一方ハンダ耐熱性に優れ耐湿寸法安定性が良好でかつ安価なガラス繊維布に可撓性樹脂を含浸させた材料がフレキシブルプリント配線板の絶縁基材に使用されつつある。これはポリエステルフィルムとポリイミドフィルムとの中間的性能を有するものであるが、ガラス繊維自身の有する剛直性が残存する結果、可撓性、耐折性に劣りまた重量が大きく厚いという欠点がある。更に可撓性樹脂が大きな加熱収縮率、加熱残留収縮率、温度線膨脹係数を有するためガラス繊維布がこの影響を受け耐熱寸法安定性が良好ではない。

また全芳香族ポリアミド紙(登録商標Nomex: デュポン社製)が一部使用されるようになってきたが、Nomex[®]紙は可撓性が良好でポリイミドフィルムに比べて安価ではあるもののハンダ耐熱性、耐熱寸法安定性が不良で更に吸湿性が大きく耐湿寸法安定性に乏しい。ハンダ耐熱性は吸湿性(平

- 5 -

更に、重く厚いため多層化すると体積が大きくなり、重くなるという欠点がある。また可撓性がないためにフレキシブルプリント配線板用材料としても不適當である。

一方セラミック材料、金属材料などハンダ耐熱性、耐熱寸法安定性、耐湿寸法安定性などは優れているが多層化すると極めて重くなるという欠点がある。またセラミック材料は可撓性に乏しくフレキシブルプリント配線板には不適當である。金属材料では温度線膨脹係数が大きいため半導体部品を実装したり、高密度回路用プリント配線板には不適當である。

一方フレキシブルプリント配線板の絶縁基材としては主にポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム(登録商標カプトン: デュポン社製)、ガラス繊維布に可撓性樹脂を含浸させた材料あるいは全芳香族ポリアミド紙(登録商標Nomex: デュポン社製)などが使用されている。ポリエステルフィルムは安価で可撓性に優れているが燃え易くハンダ耐熱性、耐熱寸法安定性に乏しい。ポリイ

- 4 -

ミドフィルムは可撓性およびハンダ耐熱性はかなり優れているが吸湿性が大きく耐熱寸法安定性や耐湿寸法安定性が悪くまた極めて高価である。一方ハンダ耐熱性に優れ耐湿寸法安定性が良好でかつ安価なガラス繊維布に可撓性樹脂を含浸させた材料がフレキシブルプリント配線板の絶縁基材に使用されつつある。これはポリエステルフィルムとポリイミドフィルムとの中間的性能を有するものであるが、ガラス繊維自身の有する剛直性が残存する結果、可撓性、耐折性に劣りまた重量が大きく厚いという欠点がある。更に可撓性樹脂が大きな加熱収縮率、加熱残留収縮率、温度線膨脹係数を有するためガラス繊維布がこの影響を受け耐熱寸法安定性が良好ではない。

また全芳香族ポリアミド紙(登録商標Nomex: デュポン社製)が一部使用されるようになってきたが、Nomex[®]紙は可撓性が良好でポリイミドフィルムに比べて安価ではあるもののハンダ耐熱性、耐熱寸法安定性が不良で更に吸湿性が大きく耐湿寸法安定性に乏しい。ハンダ耐熱性は吸湿性(平

- 6 -

れやカールを完全に防止することは困難である。

これらの基材の欠点を補うべくこれまで種々の材料が検討されている。例えば特公昭52-27189号公報には芳香族ポリアミド繊維とポリエステル繊維とから成る不織布に樹脂を含浸したシートを基材に用いることが開示されている。

該シートは芳香族ポリアミド繊維とポリエステル繊維とを最適配合条件下で混合使用したとき Nomex[®] 紙に比べて30～160℃における温度線膨脹係数が小さくなりまた吸湿性も低くなるので、ハンダ工程におけるふくれ、剥れ、カールが生じないことが述べられている。しかし該シートはポリエステル繊維を含有しているため熱硬化性樹脂で被覆されていてもハンダ工程においてポリエステル繊維が実質的に軟化、融解するのでハンダ耐熱性、耐熱寸法安定性が不十分である。

更に特公昭56-1792号公報には芳香族ポリアミド繊維、アクリル繊維、延伸ポリエステル繊維から成る不織布に樹脂を含浸したシートを絶縁基材に用いることが開示されている。しかし該シート

- 7 -

比を特定化したアラミド系不織布に樹脂を含浸したシートが開示されている。

また特公昭60-52937号公報には芳香族ポリアミド繊維布にエポキシ樹脂および／またはポリイミド樹脂を塗布または含浸し乾燥したシートを基材とする銅張積層板が開示されている。

しかし現在までのところハンダ耐熱性に優れ温度線膨脹係数が半導体部品と同等程度に小さく表面実装が十分可能で、更に耐湿寸法安定性が良好で軽量かつ安価なプリント配線板用基材は知られていない。

<発明の目的>

本発明はフィルムや紙あるいは繊維布、不織布に樹脂を含浸した基材の従来からの欠点を克服したものである。即ちハンダ耐熱性に優れ、また温度線膨脹係数が半導体部品と同程度に小さいので、プリント配線板として使用時において半導体部品の表面実装に伴って起こるヒートサイクルに対しハンダ接合部にクラックを生ずることがない。更に高密度回路が膨脹収縮により寸法変化を生じ回

- 9 -

も特公昭52-27189号公報のシートと同様ポリエステル繊維を含有するものであり熱硬化性樹脂で被覆されているがハンダ工程においてポリエステル繊維が実質的に軟化、融解するので、ハンダ耐熱性、耐熱寸法安定性が劣る。

更に、特開昭60-126400号公報にも、芳香族ポリアミド繊維とポリエステル繊維とを混合したスラリーを湿式抄紙したのち熱圧処理した紙状物が開示されておりフレキシブルプリント配線板に応用できることが記載されているが、前述のようにポリエステル繊維を含むために十分なるハンダ耐熱性、耐熱寸法安定性を実現することは困難である。

また特開昭60-230312号公報にはアラミド繊維を主成分とする不織布あるいは紙にジアリルフタレート系樹脂を主成分とする樹脂を含浸させたシートを絶縁基材とするフレキシブルプリント配線板が開示されている。

更に特開昭60-260626号公報には秤量、見かけ密度、機械方向の引張強さ／横方向の引張強さの

- 8 -

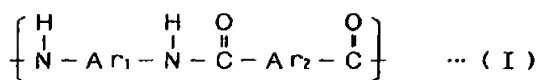
踏不良となることのない耐熱寸法安定性に優れた紙状物を提供せんとするものである。更に湿度線膨脹係数が小さいために高湿時のカールが少なく、また膨脹、収縮により高密度回路に寸法変化を生じ回路不良となることのない耐湿寸法安定性に優れたものであり、軽量が厚みが薄く多層化しても体積が小さくまた軽いという特徴を有し単層で使用しても可撓性に優れているのでフレキシブルプリント配線板の基材またはカバーレイとしても使用できる紙状物を提供せんとするものである。

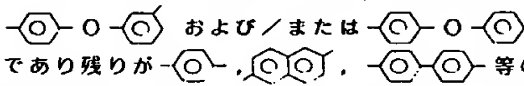
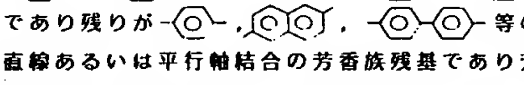
<発明の構成>

本発明のプリント配線板は、全芳香族ポリエーテルアミド短繊維とメタ系全芳香族ポリアミドバルブとを含み、温度線膨脹係数(α_T)が $-20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C} \leq \alpha_T \leq 20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ である紙状物および樹脂から成るシートを基材またはカバーレイに使用したことを特徴とする。

ここでいう全芳香族ポリエーテルアミド短繊維とは下記反復単位(I)

- 10 -



但し式中 Ar_1 、 Ar_2 の合計の15~35モル%は

 であり残りが等の
 直線あるいは平行軸結合の芳香族残基であり芳香
 族環に直接結合している水素原子の一部はハ
 ロゲン原子、メチル基、メトキシ基等で置換さ
 れていてもよい。

で構成される全芳香族ポリエーテルアミド共重合
 体を十分に延伸して高度に分子配向させた高モジ
 ュラス全芳香族ポリエーテルアミド共重合体繊維
 および/または該繊維を砕いてフィブリル化した
 短繊維である。

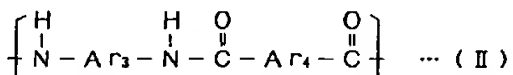
この短繊維は難燃性であって $\text{L} \cdot \text{O} \cdot \text{I}$ 値が大
 でかつ樹脂との接着性が良好でありまた耐熱性に
 優れている。

更に平衡水分率、加熱収縮率、加熱残留収縮率
 が小さい。更に特筆すべきことは温度線膨脹係数
 が負の値をとるということである。これらは全芳

- 11 -

ることができる。

本発明において、全芳香族ポリエーテルアミド
 短繊維に対するバインダーの素材としては下記反
 復単位(II)



但し式中 Ar_3 および Ar_4 は2価の芳香族残基で
 あり Ar_3 および Ar_4 の合計の50モル%以上がメ
 タフェニレン基である。なお芳香族残基に直接
 結合している水素原子の一部はハロゲン原子、
 メチル基、メトキシ基等で置換されていてもよ
 い。

で構成されるメタ系全芳香族ポリアミドを用いる。

具体的にはポリ(メタフェニレンイソフタルア
 ミド)やポリ(メタフェニレンイソフタルアミド
 テレフタルアミド)共重合体などである。メタ系
 全芳香族ポリアミドの固有粘度(η_{inh})は0.7
 以上のものが好ましい。なお固有粘度(η_{inh})
 は、0.5g/100 mlのN-メチルピロリドン溶液を
 用いて30℃で測定した値である。

- 13 -

芳香族ポリアミド短繊維の中で極めて特異なこと
 であり特にポリメタフェニレンイソフタルアミド短
 繊維と比較すると良好なる耐熱および耐湿寸法安
 定性を有する。

全芳香族ポリエーテルアミド短繊維の単系繊維
 は0.1~10de、好ましくは0.3~5deである。0.
 1de未満では製糸技術上困難な点が多い(断糸、
 毛羽の発生等)。一方10deを越えると機械的物性
 の点で実用的でなくなる。

更に全芳香族ポリエーテルアミド短繊維のカッ
 ト長は1~60mmが好ましく、更には3~40mmが好
 ましい。カット長が過小の場合、得られる紙状物
 の機械的物性が低下したカット長が過大のとき
 も紙状物の地合が不良で機械的物性がやはり低下
 する。

更に全芳香族ポリエーテルアミド短繊維は機械
 的剪断力により容易にフィブリル化する。フィブ
 リル化することにより製糸困難な繊維の短繊維ま
 で得ることができる。フィブリル化した短繊維を
 用いると紙状物の地合が向上し、優れた品位とす

- 12 -

メタ系全芳香族ポリアミド溶液よりバルブを製
 造する際は、例えば特公昭35-11851号公報に記載
 された方法を用いる。すなわち該重合体を構成す
 る溶媒と相溶性があつて重合体と非相溶性の溶媒
 中に高速で攪拌しながら重合体溶液を導入して剪
 断力をあたえながら重合体を析出させる。この際
 に特公昭36-40479号公報や特開昭52-15621号公報
 に記載された製造装置を用いることができる。ま
 たバルブを析出せしめるのに用いる非溶媒として
 は水、アルコール、グリコール、グリセリンなど
 の他、塩化カルシウム水溶液、重合体溶媒の水溶
 液などを用いることができる。

例えばポリメタフェニレンイソフタルアミドの
 場合、溶媒としてジメチルフォルムアミド、ジメ
 チルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどを
 用いるが、この場合はこれらの水溶液を非溶媒と
 して用いるのが好ましい。

尚、耐熱性を低下せしめないためにバルブに無
 機塩類(例えば塩化リチウム、塩化カルシウム等)
 ができるだけ残存しないようにするのが好ましい。

- 14 -

パルプの製造に用いる装置としては例えばホモミキサー、ワーキングミキサーなどを用いる。またこの攪拌は回転混合式に限らず例えばT字型ラインミキサーや回転式ラインミキサーなどでもよい。更には特公昭36-40479号公報あるいは特開昭52-15621号公報などに示される設備を用いることも好ましい。これらの装置を用いた場合一般にパルプの比表面積が大となりこの結果として紙状物の引張強度、引裂強度、破断伸度等の機械的物性が向上する。ここでいう比表面積とは単位質量あたりの表面積である。得られるパルプはそのままでも十分に使用に適するが必要に応じて再加工する。例えば一般の製紙の際に抄紙に先立ち実施される叩解等の処理をパルプに施す。このような処理を行うことにより一般にパルプの比表面積が大となりその結果、紙状物の機械的物性が向上する。

短繊維とパルプとから成る紙状物は従来公知の方法により得ることができる。

即ち、カード、エアレイ(ランドウエバーなど

- 15 -

の表面温度は250℃以上、圧力は50kg/cm以上が好ましい。

紙状物を形成せしめる際、全芳香族ポリエーテルアミド短繊維に対するバインダーとして前記反復単位(Ⅱ)で構成されるパルプの他に必要に応じて熱可塑性耐熱性ポリマーの繊維状結合材(ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、6,6-ナイロンなどのポリアミド、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイドなど)を混合することができる。また湿式法では水分散性のバインダーや粉末状のバインダー等も使用できる。

一方、全芳香族ポリエーテルアミド短繊維とメタ系全芳香族ポリアミドパルプ以外の他の短繊維、例えば、ガラス短繊維、セラミック短繊維、炭素繊維、全芳香族ポリエステル短繊維、ポリエーテルエーテルケトン短繊維などの耐熱性繊維を発明の目的を損わない範囲で含めることができる。

本発明における全芳香族ポリエーテルアミド短繊維とメタ系全芳香族ポリアミドパルプとを含む紙状物は坪量が10~300g/㎡、好ましくは15~

- 17 -

の)方式による乾式法、抄紙機を用いる湿式法などであるが均一で良好なる地合の紙状物を得るには湿式法が好ましい。

湿式法においては予めパルプを稀薄スラリーとして分散または／および叩解しこれに短繊維を分散させるか両者を同時に分散、離解せしめるか、または更に叩解する等必要な前処理を施して抄紙することが好ましい。抄紙には従来の抄紙機が用いられる。手抄きでも十分抄紙できるが工業的には長網抄紙機、短網抄紙機、更に円網抄紙機やロトフォーマーなどで抄紙できる。

スラリー中のパルプが少なく得られる紙状物の機械的物性が低下する。一方パルプが多すぎても得られる紙状物の機械的物性が低下する。一般にポリパラフェニレンテレフタルアミド短繊維は5~95重量%、好ましくは20~80重量%、パルプは95~5重量%、好ましくは80~20重量%の範囲が良好である。

紙状物は必要に応じて熱圧処理を行う。例えばカレンダー加工処理を施す場合カレンダーロール

- 16 -

250g/㎡である。坪量が10g/㎡未満の場合、地合が悪化し得られる紙状物の均一性が不良となる。一方坪量が300g/㎡を越えると製紙性が困難となる。

本発明におけるプリント配線板は温度線膨脹係数(α_T)が $-20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C} \leq \alpha_T \leq 20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ である紙状物を用いることを特徴とする。ここでいう温度線膨脹係数(α_T)とは、熱機械分析装置(TMA)を用いサンプル長15mm、初荷重2.0gの条件で100~200℃の温度域を昇温速度10℃/分で測定したときの値である。 α_T が $-20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 未満であると実装用の半導体部品の α_T ($0 \sim 10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)に比べて小さすぎるため樹脂と複合した場合 α_T を $0 \sim 10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ とすることが困難となる。一方 α_T が $20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ を越えると同様に実装用の半導体部品の α_T に比べて大きすぎるため樹脂と複合した場合、 α_T を $0 \sim 10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ とすることが困難となる。即ち本発明は、全芳香族ポリエーテルアミド短繊維とメタ系全芳香族ポリアミドパルプとを含む紙状物

- 18 -

の場合に、 $-20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C} \leq \alpha_T \leq 20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ とすることができることを見出し、該紙状物を用いれば樹脂との複合において実装用の半導体部品の α_T ($0 \sim 10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)と同程度の α_T にすることができることを見出したものである。本発明は α_T が $-10.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ である全芳香族ポリエーテルアミド短繊維と、 α_T が 31.3×10^{-6} であるメタ系全芳香族ポリアミドパルプとを選択的に用いると各々の有する α_T が互いに相殺されることにより、得られる紙状物の α_T は極めて0に近い正の値あるいは負の値となることを見出したものである。これに対し α_T が $-0.1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であるポリメタフェニレンイソフタルアミド短繊維と α_T が $31.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であるメタ系全芳香族ポリアミドパルプとの組合せでは、得られる紙状物の α_T は0に近い値とはならない。即ち全芳香族ポリエーテルアミド短繊維は紙状物においてバインダー成分であるメタ系全芳香族ポリアミドパルプの膨脹を十分に抑制しうる能力を有しており、これは α_T がポリメタフェニレンイソフ

- 19 -

で電気絶縁層と成しプリント配線板の基材またはカバーレイとする。このとき紙状物と樹脂との接着性を高めるために種々の表面処理を施してもよい。また用いる樹脂は電氣的性質、耐薬品性、耐溶剤性、耐水性、耐熱性、接着性の優れたものを選択する。好ましい樹脂としては多官能エポキシ化合物、イミド化合物、多官能イソシアネート化合物、フェノール/ホルマリン縮合物、レゾルシン/ホルマリン縮合物、メラミン/ホルマリン縮合物、キシレン/ホルマリン縮合物、アルキルベンゼン/ホルマリン縮合物、不飽和ポリエステル、多官能アリル化合物（ジアリルフタレート、トリアリル（イソ）シアヌレートなど）、多官能（メタ）アクリル系化合物（エポキシアクリレート、ウレタンアクリレートを含む）、イミド化合物、アミドイミド化合物等をあげることができる。好ましくは多官能エポキシ化合物、イミド化合物、多官能イソシアネート化合物、フェノール/ホルマリン縮合物、不飽和ポリエステル、ジアリルフタレート系樹脂である。

- 21 -

タルアミド短繊維に比べて特に大きい負の値を有すること、更にベンゼン環とアミド結合がバラ位で連なる剛直分子鎖であること、分子鎖にエーテル結合を含むことなど全芳香族ポリエーテルアミド短繊維の固有の繊維性能によるものである。

かくして、全芳香族ポリエーテルアミド短繊維とメタ系全芳香族ポリアミドパルプとを含む紙状物は $-20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C} \leq \alpha_T \leq 20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の α_T 値を有し樹脂と複合した場合樹脂の膨脹を十分に抑制しうる能力を有し、得られるシートは実装用の半導体部品の α_T ($0 \sim 10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)と同程度のものとすることが可能である。尚紙状物の α_T が負の値であるばあいは樹脂との相殺効果がより大きくなるため良好である。

更に本発明における全芳香族ポリエーテルアミド短繊維とメタ系全芳香族ポリアミドパルプとよりなる紙状物は加熱収縮率、加熱残留収縮率、更には平衡水分率、湿度線膨脹係数が従来の全芳香族ポリアミド紙に比べ著しく小さいという特徴を有する。該紙状物に、樹脂を含浸または塗工させ

- 20 -

一方、接着性を向上させ必要に応じ可撓性を向上させる場合はポリオレフィン系（ポリイソブチレンなど）、ポリビニル系（ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラールなど）、ゴム系（ポリイソブチレン、ポリブタジエン、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリエピクロロヒドリン、ポリクロロブレンなど）、シリコン系、フッ素系などあるいはこれらの共重合体を前記樹脂に混合、あるいは反応させることが望ましい。

一方、本発明のシートを形成する樹脂は熱硬化性樹脂に限らずテフロン、ポリエーテル、エーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリカーボネート、ポリエーテルサルホンなどの熱可塑性樹脂であつてもよい。

これらの樹脂は紙状物に含浸あるいは塗工され基材あるいはカバーレイの一部を構成するため特に温度線膨脹係数（ α_T ）のあまり大きくないもの、好ましくは $\alpha_T \leq 200 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、更に好ま

- 22 -

しくは $\alpha_T \leq 100 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ なる樹脂が好ましい。

紙状物に該樹脂を付与するには通常含浸法、塗工法を用いることができるが、あらかじめ例えば上記樹脂のフィルムを紙状物単体とあるいは紙状物と導体（例えば銅箔）などとの間に挟んで熱圧成型することにより基材またはカバーレイまたはプリント基板を製造することができる。あるいは上記樹脂の粉末を紙状物単体の上に散布しあるいは紙状物と導体などとの間に散布し熱圧成型することにより基材またはカバーレイまたはプリント基板を製造することができる。紙状物とフィルムあるいは粉末を積層すれば高目付の積層基材やプリント基板を得ることができる。

なお樹脂中に本発明の性能を損わない範囲内で滑剤、接着促進剤、難燃剤、安定材（酸化防止剤、紫外線吸収材、重合禁止剤等）、離型剤、メッキ活性剤、その他無機または有機の充填剤（タルク、酸化チタン、弗素系ポリマー微粒子、顔料、染料、炭化カルシウムなど）を添加してもよい。

得られたシートは硬化後接着剤を用いて導体層

- 23 -

あるいは既に回路形成されたプリント配線板と張り合わせすることもできるが接着剤を用いずとも樹脂が完全硬化する前に導体層あるいは既に回路形成されたプリント配線板と積層して加熱、加圧し硬化させることもできる。

また硬化後物理蒸着、化学蒸着により前記シートに導体層を形成せしめることもできるし、またメッキレジストを部分的に積層し化学メッキにより導体層を形成せしめプリント配線板とすることができる。更にこのようにして形成された導体層の上に前記紙状物を樹脂を介して積層し、カバーレイ付きのプリント配線板とすることもできる。

即ち本発明において紙状物および樹脂から成るシートはプリント配線板の基材のみに用いてもよくカバーレイに用いてもよく基材およびカバーレイに用いてもよい。

<発明の効果>

本発明のプリント配線板は、用いる紙状物自体の平衡水分率が小さく加熱収縮率、加熱残留収縮率、温度線膨脹係数が極めて小さいことにより、

- 24 -

樹脂を含浸させた銅張り基板のハンダ耐熱性が優れている。更に樹脂含浸紙の温度線膨脹係数を実装用の半導体部品と同程度のものとするので、プリント配線板として使用する際に半導体部品の表面実装に伴って起こるヒートサイクルに対しハンダ接合部のクラックを生ずることがない。また耐熱寸法安定性が高いので高密度回路が膨脹収縮により寸法変化を生じ回路不良となることがない。更には湿度線膨脹係数が小さいために、高湿時のカールが少なくまた耐湿寸法安定性が高いので、高湿雰囲気下においても高密度回路が寸法変化を生じ回路不良となることがない。

<実施例>

以下実施例により本発明を更に詳しく説明する。実施例中で用いた測定法は下記の通りである。

第1表における繊維の測定法

(1) 引張強度

JISL-1017 に準拠しインストロン定速伸長型万能引張試験機でサンプルのつかみ間隔25cm、引張速度10cm/minの条件でインストロン4cエ

- 25 -

アチャックを用いて測定した。

(2) 初期弾性率

JISL-1017 に準拠した強度測定において強度-伸度曲線における伸度1~2%間の強度差より次式に従って算出した。

モジュラス(g/de)

$$= \{ 1 \sim 2 \% \text{間の強度差 (g/de)} \} \times 100$$

(3) 密度

四塩化炭素およびn-ヘプタン混合液中の試料の浮沈により測定した。

(4) 結晶化度、配向度、結晶サイズ

X線散乱強度より求めた。装置は理学電機製RU-3IIを使用した。

(5) 平衡水分率

5gのサンプル繊維をシクロヘキサン中50℃で20分間洗浄し、付着オイル等を除いた。次にJISL-1013に準拠し50℃で1時間予備乾燥後、硫酸で調整した20℃、65%RHのデシケータ中に72時間放置したのち重量を測定した。次に105℃で2時間乾燥後の重量を測定して平衡水分率

- 26 -

(%)を算出した。

(6) 加熱収縮率

熱機械分析装置(TMA:理学電機製)を用いた。25℃, 40%RHにおいてサンプル長15mmのフィラメント束の両端を瞬間接着剤で装置に固定し荷重2.0g, 昇温速度10℃/分で350℃まで昇温し、昇温前のサンプル長(15mm)に対する350℃におけるサンプル長の比から収縮率を算出した。

(7) 加熱残留収縮率

(6)の測定法において350℃に達したのち、ただちに降温速度10℃/分で25℃まで降温し、降温後のサンプル長を測定し昇温前のサンプル長(15mm)に対する残留収縮率を算出した。

(8) 温度線膨脹係数

(6)の測定法において200℃まで昇温し直ちに55℃まで10℃/分で降温、更に直ちに200℃まで10℃/分で昇温した。この2度目の昇温時の100～200℃において昇温前後のサンプル長を測定し、繊維軸方向の線膨脹係数を算出した。

- 27 -

(4) 加熱収縮率

25℃, 40%RHにおいてサンプル長15mm, サンプル幅4.5mmの紙状物を荷重2.0g, 昇温速度10℃/分で第1表における繊維の測定法と同様の方法で算出した。

(5) 加熱残留収縮率

(4)の条件で第1表における繊維の測定法と同様の方法で算出した。

(6) 温度線膨脹係数

(4)の条件で第1表における繊維の測定法と同様の方法で算出した。

上記の(3), (4), (5), (6)の各値はたて・よこの平均値を算出した。

第3表における銅張板の測定法

(1) 厚み

第2表における紙状物と同様の方法で測定した。

(2) 高温時のカール度

たて10cm, よこ10cmの銅張板サンプルを20℃, 90%RHのデシケータ中で3日間保持し、この際

- 29 -

第2表における紙状物の測定法

(1) 厚み

JIS P-8118に準拠しピーコック型厚み計で測定した。

(2) 平衡水分率

第1表の繊維の平衡水分率と同様JIS L-1013に準拠し20℃, 65%RHにおける平衡水分率(%)を算出した。但しこの場合はシクロヘキサンによるサンプルの洗浄は行わなかった。

(3) 湿度線膨脹係数

たて20cm, よこ20cmの正方形のサンプルを用い、130℃, 2時間の予備乾燥を行った。次に20℃, 10%RHのデシケータ中で1週間調湿した。1週間後の該サンプルのたての両端、よこの両端の長さを読取顕微鏡を用いて読みとった。

次に20℃, 100%RHのデシケータ中に該サンプルを入れ1週間調湿した。調湿完了後サンプルのたての両端、よこの両端の長さを読取顕微鏡を用いて読みとり、90%RH差における湿度線膨脹係数を算出した。

- 28 -

カールして最も接近し合った両辺の平均距離でカール度を示した。

(3) ハンダ耐熱性

JIS C-6481(印刷回路用銅張積層板試験法)に準拠した。サンプルはたて5cm, よこ5cmの正方形とした。ハンダ浴温度は260℃, 280℃, 300℃, 時間は60秒とした。各温度で60秒後取出し室温まで冷却後銅箔面およびシート面のふくれ、剥れを調べた。一方300℃, 60秒後のハンダ浴上、およびハンダ浴から取出し室温まで冷却したサンプルのカール度を(2)と同様の方法で測定した。

(4) 温度線膨脹係数

銅張板の一部を塩化第2鉄でエッチングし銅を取り除いたサンプルについて第2表における紙状物の測定法と同様の方法で測定したて、よこの平均値を算出した。

実施例1, 比較例1～3

全芳香族ポリアミド短繊維として下記のもの(第1表)を使用した。

- 30 -

全芳香族ポリエーテルアミド繊維

テクノーラ®単系繊維1.5de 繊維長5mm

(帝人製)

ポリメタフェニレンイソフタルアミド繊維

コーネックス®単系繊維1.5de 繊維長5mm

(帝人製)

メタ系全芳香族ポリアミドバルブは下記の方法で製造した。

コーネックス®をN-メチルピロリドンに溶解し12%溶液を作成した。一方N-メチルピロリドンの30%水溶液を作り非溶媒とした。

特開昭52-15621号公報に示される回転数10,000 RPM, ローター径150mmの攪拌装置に上記重合体溶液1部, 非溶媒30部の割合で供給しながら攪拌しメタ系全芳香族ポリアミドバルブを得た。

次に全芳香族ポリエーテルアミド短繊維とメタ系全芳香族ポリアミドバルブとを重量比で50/50の割合で混合してスラリーを作成しタッピー式角型抄紙機で抄紙後表面温度130℃のロータリードライヤーにて接触乾燥した。

- 31 -

ミノジフェニルスルホン(Roussel Uclaf 製), 三フッ化ホウ素錯化合物(油化シェルエポキシ製)を主体とする硬化剤から成る2種の40%メチルエチルケトン溶液に浸漬したのちマングルで余分の樹脂を除去した。次に90℃, 1分間および120℃, 3分間の熱風乾燥を行った。次に電解銅箔(厚さ35μm, 目付300g/㎡, 日本電解製)を積層し130℃, 80kg/cm², 5分間のプレス硬化を行った。更に150℃, 2時間の熱風硬化を行った。

また2種の含浸樹脂のフィルムを作成し樹脂自身の温度線膨脹係数を測定したところ、 $\alpha_T = 70.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (実施例2), $\alpha_T = 58.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (実施例3)であった。

実施例2および実施例3のいずれもハンダ耐熱性に優れまた高湿下でカールが発生せず、温度線膨脹係数が極めて0に近い値を有し耐熱寸法安定性が大である。

比較例4~6

ポリメタフェニレンイソフタルアミド短繊維と

- 33 -

その後金属ロール表面温度290℃, 線圧200kg/cm, 速度5m/分の金属-金属カレンダーで熱圧処理し坪量約64g/㎡の紙状物を得た(実施例1, 比較例1)。

Nomex®紙(Nomex®410, 3 milデュボン社製), カプトンフィルム(Kapton®100 H, 1 milデュボン社製)についての評価結果(比較例2, 3)と共に第2表に示すが、全芳香族ポリエーテルアミド短繊維とメタ系全芳香族ポリアミドバルブよりなる紙状物は平衡水分率, 湿度線膨脹係数, 加熱収縮率, 加熱残留収縮率が極めて小さく温度線膨脹係数も0に近い小さい値であった。

実施例2~3

第2表で得られた全芳香族ポリエーテルアミド短繊維とメタ系全芳香族ポリアミドバルブとよりなる紙状物を用い銅張加工を行った。

紙状物をエビコート1001(エポキシ当量450~500, 油化シェルエポキシ製), エビコート154(エポキシ当量176~181, 油化シェルエポキシ製)を主体とするエポキシ樹脂, 4,4'-ジア

- 32 -

メタ系全芳香族ポリアミドバルブとよりなる紙状物(比較例4), Nomex®紙(Nomex®410 3 mil)(比較例5), カプトンフィルム(Kapton®100H, 1 mil)(比較例6)を用い実施例2と同様の方法で銅張加工を実施した。得られた銅張板の評価結果を第3表に示す。いずれもハンダ耐熱性, 高湿時のカール, 温度線膨脹係数が劣っていた。

- 34 -

第 1 表

物 性		全芳香族ポリアミド短繊維	
		全芳香族 ポリエーテルアミド	ポリメタフェニレン イソフタルアミド
性 量	繊維度 (de)	1.5	1.5
	引張強度 (g/de)	26	5.5
	初期弾性率 (g/de)	620	82
	密度 (g/cm ³)	1.39	1.38
	結晶化度 (%)	66	37
	配向度 (%)	93	92
	結晶サイズ (Å)	32	37
耐湿特性	平衡水分率 (%)	1.9	5.2
耐熱特性	加熱収縮率 (%)	0.9	9.3
	加熱残留収縮率 (%)	0.7	9.2
	温度線膨脹係数 ($\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)	-10.3	-0.1

- 35 -

第 2 表

例	紙フィルムの 種類	性 量			耐 湿 特 性		耐 熱 特 性		
		坪 量	厚 み	高密度	平衡 水分率	湿度線 膨脹係数	加熱 収縮率	加熱残留 収縮率	温度線 膨脹係数
		g/m ²	μm	g/cm ³	%	$\times 10^{-6} / \%RH$	%	%	$\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
実施例 1	全芳香族ポリエーテルアミド短繊維 ポリメタフェニレンイソフタルアミド バルブの紙	63.7	103	0.62	3.1	1.7	0.37	0.13	1.5
比較例 1	ポリメタフェニレンイソフタルアミド 短繊維／ポリメタフェニレンイソフタ ルアミドバルブの紙	63.2	93	0.68	5.1	124.9	2.75	3.28	22.3
比較例 2	Nonex [®] 紙 (Nonex [®] 410, 3 mil)	62.5	88	0.71	5.0	171.8	1.81	2.40	21.5
比較例 3	カプトンフィルム (Kapton [®] 100H, 1 mil)	38.1	37	1.04	2.0	20.8	-0.86	0.26	29.8

- 36 -

第 3 表

例	紙フィルムの 種類	性 量		耐 湿 ・ 耐 熱 特 性						耐熱特性
		坪 量 g/m ²	厚 み μm	高湿時の カール度(cm) 20℃×90%RH	ハ ン ダ 耐 熱 性					温度線
					ふくれ・剥れ			カール度(cm)		膨脹係数
					260℃	280℃	300℃	浴 上	冷却後	×10 ⁻⁶ /℃
実施例2	全芳香族ポリエーテルアミド短繊維 ポリメタフェニレンイソフタルアミド バルブの紙	397	154	10.0	なし	なし	なし	4.8	4.9	1.8
実施例3	同 上	395	153	10.0	なし	なし	なし	4.8	4.9	1.7
比較例4	ポリメタフェニレンイソフタルアミド 短繊維／ポリメタフェニレンイソフタ ルアミドバルブの紙	394	156	2.1	なし	やや ふくれ 発生	ふくれ 発生	4.0	3.5	30.2
比較例5	Nomex [®] 紙 (Nomex [®] 410, 3 mil)	391	151	1.5	なし	やや ふくれ 発生	ふくれ 発生	4.2	3.8	29.6
比較例6	カプトンフィルム (Kapton [®] 100H, 1 mil)	393	154	8.3	なし	なし	なし	4.6	4.6	31.5

特許出願人 帝人株式会社

代理人 弁理士 前 田 純 博



- 37 -